

**(54) PICKLING METHOD OF STAINLESS STEEL STRIP**

(11) 60-96800 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-203333 (22) 29.10.1983  
 (71) KAWASAKI SEITETSU K.K. (72) MASAYUKI HINO(1)  
 (51) Int. Cl. C25F1/06

**PURPOSE:** To perform descaling so as to obtain a beautiful finish surface within a short time without generating public nuisance caused by generated gas, by a method wherein a stainless steel strip is continuously pickled with hydrochloric acid and succeedinglly pickled with nitric acid while electrolysis is performed in a hydrochloric acid bath or a nitric acid bath in proper quantity of electricity.

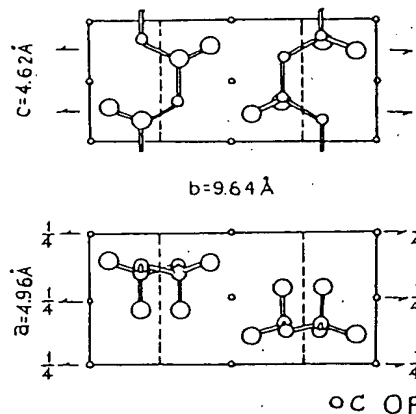
**CONSTITUTION:** In a continuous pickling process for pickling a stainless steel strip with nitric acid after pickling due to hydrochloric acid, electrolysis is performed in at least one of an acid bath selected from a hydrochloric acid bath and a nitric acid bath in total quantity of electricity of 25 coulomb or more. By this method, the alloy layer of a different nature directly under scale is dissolved efficiently within a short time and, at the same time, oxide scale can be removed perfectly and a beautiful finish surface is obtained. In addition, hydrogen chloride fume generated from the hydrochloric acid is absorbed and removed easily through the contact with water and no other gas generating public nuisance is generated. In the above mentioned acid bath, the hydrochloric acid bath is pref. adjusted to about 10~25% in the HCl-concn. thereof and has a solution temp. of about 50~85°C while the concn. of the nitric acid bath is pref. about 5~15% and the solution temp. thereof is about 40~70°C.

**(54) POLYVINYLIDENE FLUORIDE POROUS MEMBRANE AND ITS PREPARATION**

(11) 60-97001 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-204960 (22) 2.11.1983  
 (71) TEIJIN K.K. (72) RIYOUZOU HASEGAWA(1)  
 (51) Int. Cl. B01D13/00, A61M1/34, B01D13/04, C08J9/26

**PURPOSE:** To obtain a membrane useful for industrial and medical purposes in uniform constitution, by using a polymer based on polyvinylidene fluoride having a fine open cell reticulated structure formed thereto.

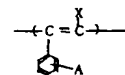
**CONSTITUTION:** A film forming stock solution consists of 5~35wt% of polyvinylidene fluoride, good and poor solvents therefor and 2~30wt% of a water soluble polymer. As the good solvent, N-methyl-2-pyrrolidone, DMA and DMF are pref. used and, as the poor solvent, there are acetone, MEK or cyclohexanone and, as the water soluble polymer, polyether and polyvinyl pyrrolidone are pref. This film forming stock solution is cast while the separation of a coagulated phase is allowed to advance in the open air or steam-containing gas and the formed film is immersed in a washing bath comprising a liquid capable of dissolving and removing three components other than polyvinylidene fluoride such as water for 5min or less to prepare a membrane. By this method, II-type crystal constitution as shown by the drawing is formed.

**(54) COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE FOR PERVAPORATION**

(11) 60-97002 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-206228 (22) 1.11.1983  
 (71) SANYO KASEI KOGYO K.K. (72) KOUICHI TAKADA(2)  
 (51) Int. Cl. B01D13/00//C08J5/18

**PURPOSE:** To obtain a composite separation membrane for pervaporation having excellent separation property of an org. substance-aqueous system and outstanding org. substance permeability, by forming the active layer of a composite membrane comprising an aryl acetylene polymer into a thin membrane.

**CONSTITUTION:** A composite separation membrane is formed of an active layer comprising an aryl acetylene polymer having a repeating unit represented by formula and a porous support layer and the content of the aryl acetylene polymer is 20wt% or more. This polymer has a wt. average M. W. of 100,000 or more and excellent org. substance permeability and water-org. substance separating property. Film formation may be performed by a usual composite membrane forming method but the thickness of the active layer is 20~0.05 μm. By pervaporation, org. substances can be selectively separated and permeated from an aqueous solution of lower alcohol, lower fatty acid, ketone and amides.



(wherein X is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group and A is a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom or a bromine atom.)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-215535

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)9月20日  
C 08 J 9/26 1 0 1 8415-4F  
CEW 8415-4F  
CEW 8415-4F  
// C 08 L 27:16

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリフッ化ビニリデン多孔膜及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-1309

⑰ 出 願 平2(1990)1月8日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)1月12日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-3675

㉑ 発 明 者 松 村 晴 雄 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内  
㉒ 発 明 者 土 井 良 直 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内  
㉓ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉔ 代 理 人 弁理士 星 野 透

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン多孔膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリフッ化ビニリデン樹脂からなり、気孔率40～90%、内部に実質的に10 $\mu$ 以上のマクロポイドを含まず、表面層の平均孔径が0.05 $\mu$ 以上5 $\mu$ 未満で、かつ、表面層の平均孔径と膜断面の平均孔径の比が0.5～2.0の均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有し、かつ、最大孔径と平均孔径の比が1.2～2.5の孔径分布を有し、破断強度70～200 Kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度100～500%であるポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔膜。

(2) ポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体及び無機微粉体を混合した後、溶解成形し、次いでかかる成形物より有機液状体及び無機微粉体を出すことを特徴とする多孔膜の製造方法において、無機微粉体として疎水性シリカを用いることを特徴とするポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリフッ化ビニリデン樹脂からなる優れた耐薬品性と優れた透過性能、優れた機械的物性を備え、かつ、微細な孔からなる三次元の均質な多孔構造を有する多孔膜及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ポリフッ化ビニリデン樹脂は耐薬品性、耐熱性、機械的物性に優れた諸性質を具備する多孔膜の素材として期待される。

このポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔膜に関して幾つかの技術が開示されているが、これらの多孔膜の殆どは湿式製膜法によって作られスキン層を有する不均質な多孔膜である。特開昭60-97001号公報には網目状組織を形成した多孔膜を得る方法が開示されているが、湿式製膜法であるため機械的強度に問題がある。特開昭58-93734号公報にはポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体及び親水性無機微粉体を混合し溶解成形し多孔膜

を得る方法が開示されているが、この方法で製造された多孔膜にはマクロポイド（粗大孔）が多く存在し、破断強度が小さく高温高压での使用に耐えられないと言う問題点がある。

以上のように、従来技術においては機械的強度に優れた二次元の均質な多孔構造を有する多孔膜を得ることはできなかった。

（発明が解決しようとする課題）

本発明の目的は、上記問題点が解決されたポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜及びその製造方法を提供することである。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ポリフッ化ビニリデン樹脂からなり、気孔率40～90%、内部に實質的に10 $\mu$ 以上のマクロポイドを含まず、表面層の平均孔径が0.05 $\mu$ 以上5 $\mu$ 未満で、かつ、表面層の平均孔径と膜断面の平均孔径の比が0.5～2.0の均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有し、かつ、

最大孔径と平均孔径の比が1.2～2.5の孔径分布を有し、破断強度70～200 Kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度100～500%であるポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔膜に関するものである。

更に本発明は、ポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体及び無機微粉体を混合した後、熔融成形し、次いで、かかる成形物より有機液状体及び無機微粉体を抽出することを特徴とする多孔膜の製造方法において、無機微粉体として疎水性のシリカを用いることを特徴とするポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法に関するものである。

無機微粉体としては、平均一次粒子径が0.005～0.5 $\mu$ 、比表面積30～500 m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、粉体が完全に濡れるメタノールの容積%（MW値）が30%以上である疎水性シリカを用いることが好ましい。有機液状体としては、溶解パラメータ（SP値）が8.4～10.5の範囲にある有機液状体を用いることが好ましい。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられるポリフッ化ビニリデン樹脂

としては、フッ化ビニリデンホモポリマー及びフッ化ビニリデン共重合体が挙げられ、フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、又は、エチレンから選ばれた1種以上との共重合体であるものが用いられるが、好ましくはフッ化ビニリデンホモポリマーが用いられる。又これらのポリマーは混合されても何ら差支えない。

本発明に用いられるフッ化ビニリデン共重合体は、重量平均分子量（ $\overline{M}_w$ ）が100,000～1,000,000であることが好ましい。更に好ましくは、150,000～500,000である。 $\overline{M}_w$ が100,000未満のフッ化ビニリデン共重合体を用いた場合、得られる多孔膜は伸びが50%以下と小さく脆いものとなってしまう、實用に供することができない。 $\overline{M}_w$ が1,000,000を超えるフッ化ビニリデン共重合体を用いた場合は、熔融時の流動性が小さいため、Tダイ押出成形による薄膜成形性や射出成形による成形体の成形性が悪くなる。更に、フッ化ビニ

リデン共重合体が形成する網状構造体表面の平均孔径が0.05 $\mu$ 未満となり、開孔面積が減少し、空隙度も低下し、透過性能が低下し好ましくない。

本発明の膜は、均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有する。本発明の膜は、多孔膜中のどの10 $\mu$ 角をとっても同一の構造を有している。第1図(a)～(c)に本発明の膜の外表面、内表面及び断面の典型的な電子顕微鏡写真を示す。本発明の膜の平均孔径（多孔膜表面の走査型電子顕微鏡写真で観察される開孔部200個の長径と短径の平均を加算平均して算出）は、0.05 $\mu$ 以上5 $\mu$ 未満である。平均孔径が0.05 $\mu$ 未満では、孔径が小さ過ぎて本発明の目的とする多孔膜の特性を発揮し得ない。又、平均孔径が5 $\mu$ 以上ではピンホール欠陥に相当し、膜機能が保持され得ない。

又、本発明の膜は、内部に實質的に10 $\mu$ 以上のマクロポイドを含まない（本発明で言う内部とは、多孔膜を切って見た時の断面を云う。）。更に、表面層（外表面及び内表面）の平均孔径と膜断面の平均孔径の比が0.5～2.0で均質な連通孔から

なる三次元の網状構造を有している。この構造はポリフッ化ビニリデン樹脂、有機液状体及び疎水性のシリカの原料より熔融成形し製膜を行うことによって達成される。又、本発明の膜は最大孔径 (ASTM F316-70及びE128-61 のバブルポイント法により測定) と平均孔径 (ASTM F316-70のハーフトライ法により測定) の比が 1.2~2.5 で狭い孔径分布を有し、優れた透過性能及び優れた分選特性を備えている。又、本発明の膜の気孔率 (気孔率 = 空孔容積 / 多孔膜容積  $\times 100$ 、空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量) は 40~90% である。気孔率が 90% を超えると樹脂が少なすぎて強度が小さく、40% 未満では透過性能の優れた膜を得るためには不適当である。

又、本発明の膜は、熔融成形法により成膜を行うことによって、ポリフッ化ビニリデン樹脂の分子の絡み合いが高度に達成されることによって破断強度が 70~200  $\text{Kg/cm}^2$ 、破断伸び度が 100~500% であり、機械的強伸度が飛躍的に向上した物性を備えている。破断強度が 70  $\text{Kg/cm}^2$  未満、又は破

断伸び度が 100% 未満では、機械的強度が弱く実用に供することができない。又、本製造方法においては、破断強度が 200  $\text{Kg/cm}^2$  を超えるもの、及び破断伸び度が 500% を超えるものは得られていない。

本発明の製造方法を説明する。

本発明に用いられる有機液状体は、成形物中より抽出され、成形物に多孔性を付与するものである。有機液状体は熔融成形時に液体であり、かつ、不活性であることが必要である。更に、有機液状体は、溶解パラメータ (SP 値) が 8.4~10.5 の範囲のものが好ましい。更に好ましくは、8.4 ~ 9.9 である。

この範囲のものを用いることにより、熔融成形時に、有機液状体は適度にポリフッ化ビニリデン樹脂中に溶解し、冷却固化時には大半が無機微粉体表面に吸着した状態を形成する。この結果、良好な成形性、抽出性、機械的強度の多孔質が得られる。更に、有機液状体の SP 値を 8.4~10.5 の範囲で選ぶことによりポリフッ化ビニリデン樹脂多孔体の平均孔径を 0.05~5  $\mu$  の間に調節するこ

とが可能である。

有機液状体の SP 値が 10.5 を超えると、ポリフッ化ビニリデン樹脂への溶解性が増加し、冷却時にマイクロ相分離が起こりにくくなる。この結果、溶解物の溶着は十分に行われ、機械的強度は向上する反面、有機液状体の造孔性が低下し、ポリフッ化ビニリデン樹脂多孔体の平均孔径が 0.05  $\mu$  以下となり、かつ、有機液状体と無機微粉体を抽出した際、収縮が大きくて気孔率が低下し、外観も悪化する。

又、SP 値が 8.4 未満であると、樹脂への溶解性が低下し、成形時に遊離する。このために樹脂同士の溶着が妨げられ、成形性が悪化し、かつ、ポリフッ化ビニリデン樹脂の網状構造の平均孔径が 5  $\mu$  以上に粗大となり、強伸度が低下する。

本発明に用いられる SP 値が 8.4~10.5 の有機液状体の例としては、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジオクチル (DOP) 等のフタル酸エステルやリン酸エステル等が挙げられる。これらのうち、特にフタル酸ジ

オクチル、フタル酸ジブチル、及びこれらの混合物が好ましい。

本発明に用いられる無機微粉体は、有機液状体を保持する担体としての機能を持ち、更にマイクロ相分離の核としての機能を持つものである。即ち、熔融成形時に有機液状体の遊離を防止し、成形を容易にするものであり、マイクロ相分離の核として有機液状体を高度にマイクロ分散させ、有機液状体の凝集を高度に防止する働きを持つ。更に、抽出されて空孔を形成する働きを持つ。

本発明に用いられる無機微粉体は、疎水性のシリカである。疎水性シリカとは、親水性シリカの表面のシラノール基をジメチルシランやジメチルジクロロシラン等の有機ケイ素化合物と化学的に反応させ、親水性シリカの表面をメチル基等で置換し疎水化させたシリカを云う。本発明に用いられる疎水性シリカは、平均一次粒径が 0.005~0.5  $\mu$ 、比表面積 30~500  $\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、粉体が完全に濡れるメタノールの容量 % (MW 値) が 30% 以上である疎水性のシリカが好ましい。

なお、ここで述べる粉体が完全に濡れるメタノールの容量%は、メタノールウェットビリティ法により測定した値である。

疎水性シリカを用いることにより、シリカ同士の凝集がなくなり、又疎水性であるポリフッ化ビニリデン樹脂及び有機液状体との親和性が親水性のシリカを用いる場合に比べて増加するので、無機微粉体の高度なミクロ分散が達成され、その結果、マクロポイドの生成を防止し、マクロポイドのない微細な均一な三次元の多孔構造を持ったポリフッ化ビニリデン樹脂多孔体が生成されると考えられる。

又、親水性のシリカを用いた場合には、成形性が悪化し、得られる成形品にマクロポイドが多く存在し、ポリフッ化ビニリデン樹脂の網目構造も不均一になり、強度が低下する。

又、疎水性のシリカを用いた場合には、無機微粉体の高度なミクロ分散が達成され、その結果、マクロポイドの生成を防止することにより、親水性のシリカを用いた場合に比べて薄膜化が可能と

なる。

本発明の多孔膜の製造方法を更に詳しく説明する。

まず、ポリフッ化ビニリデン樹脂、有機液状体及び疎水性シリカを混合する。その混合割合はポリフッ化ビニリデン樹脂10~60容量%、好ましくは15~40容量%、有機液状体30~75容量%、好ましくは50~70容量%、疎水性シリカ7~42容量%、好ましくは10~20容量%である。

ポリフッ化ビニリデン樹脂が10容量%未満では、樹脂量が少なすぎて強度が小さく、成形性も悪い。60容量%を超えると、気孔率の大きい多孔膜が得られず好ましくない。

有機液状体が30容量%未満では、有機液状体の空孔形成に対する寄与が低下し、得られる多孔膜の気孔率は40%を下回り、実質的に多孔膜として有効なものが得られない。75容量%を超えると、成形が困難となり、機械的強度の高い多孔膜は得られない。

疎水性シリカが7容量%未満では、有効な多孔

膜を作るのに必要な有機液状体を吸着することができず、混合物は粉末又は顆粒状態を保つことができず、成形が困難となる。一方、42容量%を超えると、熔融時の流動性が悪く、かつ、得られる成形品は脆くて実用に供することができない。

また、粒体が完全に濡れるメタノールの容量%(MW値)が30%未満であるシリカを用いると、シリカ同士が凝集してしまい、又、疎水性であるポリフッ化ビニリデン樹脂及び有機液状体との親和性も親水性のシリカを用いた場合と比べて改善されず、得られる成形品にはマクロポイドが多く存在し、膜の機械的特性を低下させる。

又、上記欠点により薄膜化が困難であり、更にマクロポイドが多く存在し、ピンホールの原因となり、生産性(良品の収率)が劣ると云う問題点が生じる。

本発明に供せられる配合物は主にポリフッ化ビニリデン樹脂、疎水性シリカ、有機液状体の三者により構成される。しかしながら、他に本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、清剤、酸化防止

剤、紫外線吸収剤、可塑剤、成形助剤等を必要に応じて添加することは何ら差支えない。

これら3成分の混合には、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー等の配合機を用いた通常の混合法で充分である。3成分の混合順序としては、3成分を同時に混合するよりも、まず疎水性シリカと有機液状体を混合して、疎水性シリカに有機液状体を十分に吸着させ、次いでポリフッ化ビニリデン樹脂を配合して混合するのが、熔融成形性の向上、得られる多孔物の空孔度及び機械的強度の向上に有効である。

この混合物は押出機、パンバリーミキサー、2本ロール、ニーダー等の熔融混練装置により混練される。得られる混練物は熔融成形法により成形されるが、本発明方法に用いられる熔融成形法としては、Tダイ法、インフレーション法、中空のダイスを用いた方法等の押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、射出成形等がある。又、混合物を押出機、ニーダー等の混練・押出の両機能を有する装置により直接成形することも可能である。

これらの成形法により、3成分混合物は0.025～2.5mmの肉厚の膜に成形される。0.025～2.5mmの膜状物、特に0.025～0.30mmの薄膜の成形には、押出成形が特に有効である。又、膜の形状としては、中空糸状、チューブ状、平膜状等が可能である。

得られた膜から溶剤を用いて有機液状体の抽出を行う。抽出に用いる溶剤は、有機液状体を溶解し得るものであるが、ポリフッ化ビニリデン樹脂を實質的に溶解するものであってはならない。

抽出は四分法や向流多段法等の膜状物の一般的な抽出方法により容易に行われる。抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、アセトン等が挙げられるが、特に1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系炭化水素が好ましい。又、抽出が終了した多孔膜中には、有機液状体が物の性能を損なわない範囲で残存することが許される。しかし、残存量が大きいと多孔膜の気孔率が低下するために好ましくない。有機液状体の多孔膜中での残存量は3容量%以下好ましくは

1容量%以下である。

有機液状体の抽出が完了した半抽出多孔膜は必要に応じて溶剤の乾燥を行っても良い。次いで疎水性シリカの溶剤で疎水性シリカの抽出を行う。抽出に先立ち、半抽出多孔膜を50～100%のエチルアルコール水溶液に浸漬した後、水に浸漬して水になじませると、抽出が更に効率良くむらなく行われる。抽出は四分法、向流多段法等の一般的な抽出方法により数秒ないし数十時間のうちに容易に終了する。

疎水性シリカの抽出に用いられる溶剤としては、苛性ソーダ、苛性カリのようなアルカリ水溶液が用いられる。その他ポリフッ化ビニリデン樹脂を實質的に溶解せず、疎水性シリカを溶解するものであれば特に限定されるものではない。又、抽出が終了した多孔膜中には、疎水性シリカが物の性能を損なわない範囲で残存することが許される。しかし、残存量が大きいと多孔膜の気孔率が低下するために好ましくない。疎水性シリカの多孔膜中での残存量は3容量%以下、好ましくは1容量

%以下である。

又、苛性ソーダのアルコール溶液等を用いて、有機液状体と疎水性シリカを同時に抽出することも可能である。しかし、有機液状体、疎水性シリカの順で抽出することが好ましい。

又、孔径を大きくしたり、気孔率を高めるために、有機液状体、疎水性シリカの一方又は両方を抽出した多孔膜を一軸又は二軸に延伸を行うこともできる。

本発明による多孔膜は、耐薬品性に優れたポリフッ化ビニリデン樹脂からなり、かつ、狭い孔径分布と複雑な網状構造により、優れた透水性や透気性と、高い透過性能を兼ね備えたマイクロフィルターを実現するものである。

本発明による多孔膜は、その優れた耐薬品性、機械的物性を利用して、ヒマワリ油、ナタネ油等の植物油の精製に使用することができる。又、鉱物油の精製、醱酵プロセスからの有価物の回収、薬品の精製等に使用することができる。更に、大量の水中の微粒子の除去を行うマイクロフィルターと

して使用することができる。

#### 〔実施例〕

次に実施例を示す。本例に示される諸物性は、次の測定方法によった。

#### ①重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

GPCによるポリスチレン換算分子量、

GPC測定装置：東洋ソーダ製 LS-8000、カラム：GMHXL、溶媒：DMF、カラム温度：40℃。

#### ②組成比(容量%)

各組成の添加重量を真比重によって除した値から算出した。

#### ③気孔率(%)

気孔率(%) = (空孔容積 / 多孔膜容積) × 100、  
空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量。

#### ④比表面積(m<sup>2</sup>/g)

BET吸着法により測定。

#### ⑤平均孔径(μ) (電子顕微鏡写真より計算)

多孔膜表面の走査型電子顕微鏡写真で観察される開孔部200個の長径と短径の平均を加重平均して算出。

⑧平均孔径 ( $\mu$ ) (ハーフトライ法)

ASTM F316-70により測定。

⑨最大孔径 ( $\mu$ ) (バブルポイント法)

ASTM F316-70及びE128-61により測定。

⑩透水量 ( $\text{ml} / \text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ )25℃、差圧1Kg/cm<sup>2</sup>にて測定。⑪破断強度 (Kg/cm<sup>2</sup>)、破断伸度 (%)

インストロン型引張試験機によりASTM D882 に準じて測定 (歪速度 2.0mm/mm・min)。

## ⑫溶解パラメータ (SP値)

次式により算出 (Small の式)

$$SP \text{ 値} = d \Sigma G / M,$$

d : 比重、G : モル索引定数。

## ⑬粉体が完全に濡れるメタノールの容量% (MW値)

シリカ0.2gをビーカーに採取し、純水50mlを加える。電磁攪拌しながら液面下へメタノールを加え、液面上にシリカが認められなかった点を終点とし、要したメタノール量から次式より算出する。

$$MW \text{ 値} = X / (50 + X) \times 100,$$

X : メタノール使用量 (ml)。

## 実施例 1

MW値50%、平均一次粒径 16 $\mu$ 、比表面積110 ml/g の疎水性シリカ [アエロジルR-972 (商品名)] 14.8容量%、フタル酸ジオクチル (SP値 : 8.9) 48.5容量%、フタル酸ジブチル (SP値 : 9.4) 4.4 容量%をヘンシェルミキサーで混合し、これに  $\overline{M}_w = 242,000$  のポリフッ化ビニリデン [クレハKFポリマー#1000 (商品名)] 32.3容量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。

該混合物を30mm $\phi$ 二軸押出機で混合し、ペレットにした。このペレットを30mm $\phi$ 二軸押出機に中空糸状紡口を取り付けた中空糸製造装置にて中空糸状に成形した。成形された中空糸を60℃の1,1,1-トリクロロエタン中に1時間浸漬して、フタル酸ジオクチル及びフタル酸ジブチルを抽出した後、乾燥させた。

次いで、50%エチルアルコール水溶液に30分間

浸漬し、更に水中に移して30分浸漬して、中空糸を親水化した。更に70℃、20%苛性ソーダ水溶液中に1時間浸漬して疎水性シリカを抽出した後、水洗し、乾燥した。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、外径2.00mm、内径1.10mmで、気孔率66.0%、電子顕微鏡写真より計算される外表面、内表面及び断面の平均孔径は夫々1.87 $\mu$ 、0.86 $\mu$ 及び1.05 $\mu$ であり、外表面の平均孔径と膜断面の平均孔径の比は1.78で、内表面の平均孔径と膜断面の平均孔径の比は0.82であった。又、ハーフトライ法による平均孔径は0.59 $\mu$ でバブルポイント法による最大孔径は0.91 $\mu$ で、最大孔径と平均孔径の比は1.54であった。透水量7000 ml/ml・hr・atm・25℃であり、破断強度は115Kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度は300%であった。

得られた多孔膜の外表面、内表面及び横断面の電子顕微鏡写真を第1図(a)~(d)に夫々示す。この多孔膜は均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有し、内部に10 $\mu$ 以上のマクロポイドは認めら

れなかった。

## 比較例 1

シリカとしてMW値0%、平均一次粒径 16 $\mu$ 、比表面積 280 ml/g の親水性シリカ (ニップシル LP (商品名)) を用いる以外は実施例 1 と同様にしてポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、ハーフトライ法による平均孔径0.40 $\mu$ 、バブルポイント法による最大孔径1.00 $\mu$ 、透水量2500 ml/ml・hr・atm・25℃であり、破断強度は60Kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度は50%と非常に低かった。得られた多孔膜の横断面の電子顕微鏡写真を第2図に示す。多孔膜中にマクロポイドが多数見られ、不均一な構造をしていた。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にしてペレットを作成し、得られたペレットを30mm $\phi$ 二軸押出機に450mm 幅のTダイを取り付けたフィルム製造装置にて膜状に成形した。

成形された膜を60℃の1,1,1-トリクロロエタン

中に1時間浸漬して、フタル酸ジオクチル及びフタル酸ジブチルを抽出した後、乾燥させた。

次いで、50%エチルアルコール水溶液に30分間浸漬し、更に水中に移して30分浸漬して膜を親水化した。更に70℃、20%苛性ソーダ水溶液中に1時間浸漬して疎水性シリカを抽出した後、水洗し、乾燥した。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、膜厚110 $\mu$ で、気孔率64.0%、電子顕微鏡写真より計算される外表面、内表面及び断面の平均孔径は夫々1.55 $\mu$ 、1.20 $\mu$ 及び1.32 $\mu$ であり、外表面の平均孔径と膜断面の平均孔径の比は1.17で、内表面の平均孔径と膜断面の平均孔径の比は0.91であった。又、ハーフトライ法による平均孔径は、0.67 $\mu$ で、バブルポイント法による最大孔径は、1.01 $\mu$ 、最大孔径と平均孔径の比は1.51であった。透水量15,000 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ であり、破断強度は120 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、破断伸度は340%であった。

得られた多孔膜の電子顕微鏡写真は均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有し、内部に10 $\mu$

以上のマクロポイドは認められなかった。

#### 比較例2

ポリフッ化ビニリデン (Penwalt 社、Kynar301 P (商品名)、 $M_w = 460,000$ ) 16重量%、N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す) 64重量%、シクロヘキサノン10重量%、及びポリビニルピロリドン (和光純薬、K-30 (分子量40,000)) 10重量%からなる製膜原液を調製し、ガラス板上に流延した。大気中に5分間放置し、流延膜が十分白濁してから水洗浄浴に浸漬してポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、膜厚130 $\mu$ で、ハーフトライ法による平均孔径0.63 $\mu$ 、バブルポイント法による最大孔径1.90 $\mu$ 、透水量14,000 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ であり、破断強度は13 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、破断伸度は35%と非常に弱く、実用に供せなかった。

#### 比較例3

比較例2と同様にして製膜原液を調製し、ガラス板上に流延した後直ちに NMP 70 重量%、メタ

ノール15重量%及び水15重量%からなる凝固浴に浸漬し、流延膜が白濁してから2分後に水洗浴に浸漬してポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は膜厚80 $\mu$ で、ハーフトライ法による平均孔径0.19 $\mu$ 、バブルポイント法による最大孔径0.78 $\mu$ 、透水量260 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ であり、破断強度は23 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、破断伸度は2%と非常に弱く、実用に供せなかった。

#### 実施例3~4

ポリフッ化ビニリデン及び疎水性シリカ、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルの混合割合を変えた以外は実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能を第1表に示す。破断伸度は何れも大きかった。

#### 実施例5

有機液状体としフタル酸ジヘプチル (SP値: 9.1) を使用し、ポリフッ化ビニリデン、疎水性シリカ、有機液状体の混合割合を夫々31.3容量%、

12.5容量%、56.2容量%として、実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能を第2表に示す。

#### 実施例6

MW値60%、平均一次粒径16 $\mu$ 、比表面積75 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ (ニップシルSS-50F (商品名)) を用いる以外は実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。

得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、ハーフトライ法による平均孔径は0.65 $\mu$ 、バブルポイント法による最大孔径は1.10 $\mu$ 、透水量8,500 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ であり、破断強度は100 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、破断伸度は250%であった。

得られた多孔膜の電子顕微鏡写真は均質な連通孔からなる三次元の網状構造を有し、内部に10 $\mu$ 以上のマクロポイドは認められなかった。

(以下余白)



第 1 表

実施例	組成比 (容量%)				外径 (mm)	内径 (mm)	平均 孔径 ( $\mu$ )	最大 孔径 ( $\mu$ )	透水量 ( $g/m^2$ hr-atm)	破 断 強 度 ( $kg/cm^2$ )	破断 伸度 (%)
	PVDF	疎水性 シリカ	DOP	DBP							
3	31.5	12.2	51.0	5.3	1.98	1.02	0.94	1.57	8240	121	378
4	31.7	12.2	45.5	10.6	2.03	1.11	0.26	0.44	2370	73	182

注: PVDF: ポリフッ化ビニリデン、DOP: フタル酸ジオクチル、  
DBP: フタル酸ジブチル。

第 2 表

実施例	有機液状体	外径 (mm)	内径 (mm)	最大 孔径 ( $\mu$ )	透水量 ( $g/m^2$ hr-atm)	破 断 強 度 ( $kg/cm^2$ )	破断 伸度 (%)
5	フタル酸ジヘプチル	2.26	1.50	0.28	680	80	200

## 〔発明の効果〕

本発明により、優れた耐薬品性と優れた透過性能、優れた機械的物性を備え、かつ、微細な孔からなる均一多孔構造を有し、破断伸度が飛躍的に向上したポリフッ化ビニリデン多孔膜が得られるようになった。

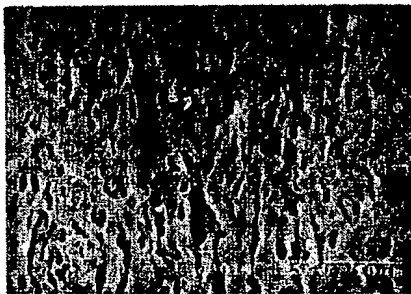
## 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)~(d)は、実施例1により製造した中空糸状ポリフッ化ビニリデン多孔膜の電子顕微鏡写真図である。夫々(a)外表面の3000倍、(b)内表面の3000倍、(c)断面の3000倍、(d)断面の200倍の写真図である。

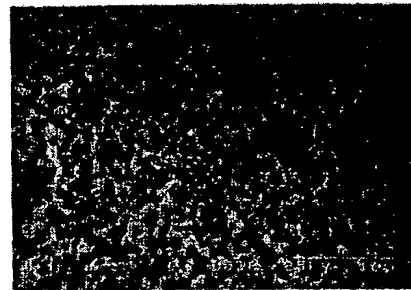
第2図は比較例1により製造した中空糸状ポリフッ化ビニリデン多孔膜の横断面の200倍の電子顕微鏡写真図である。

特許出願人 旭化成工業株式会社  
代 理 人 弁理士 星野 透

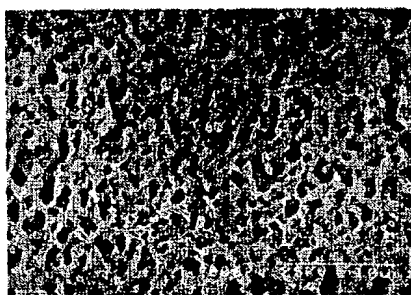
第 1 図 (a)



第 1 図 (c)



第 1 図 (b)



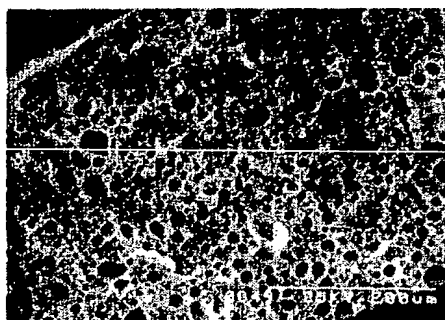
第 1 図 (d)



平成 2 年 6 月 9 日

特許庁長官 植 松 敏 敏

第 2 図



1. 事件の表示  
平成 2 年特許願第 1309 号
2. 発明の名称  
ポリフッ化ビニリデン多孔膜及びその製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号  
(003) 旭化成工業株式会社  
氏 名 代表取締役 弓 倉 礼 一
4. 代 理 人  
住 所 東京都八王子市めじろ台 4 丁目 10-13  
郵便番号 193 電話 0426-62-7910  
氏 名 (7334) 弁理士 星 野 透
5. 補正命令の日付 平成 2 年 7 月 24 日
6. 補正により増加する請求項の数
7. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄  
2. 8. 10
8. 補正の内容 (別紙のとおり)

補正の内容

明細書第28頁の8行～15行(4. 図面の簡単な説明の内容)を次のとおり訂正する。

「第1図(a)～(d)は、実施例1により製造したポリフッ化ビニリデン中空糸繊維の表面形状を示す電子顕微鏡写真で、第1図(a)は中空糸繊維の外側表面の形状(倍率3000倍)、第1図(b)は中空糸繊維の内側表面の形状(倍率3000倍)、第1図(c)は中空糸繊維の横断面表面の形状(倍率3000倍)、第1図(d)は中空糸繊維の横断面表面の形状(倍率200倍)を示す。

第2図は比較例1により製造したポリフッ化ビニリデン中空糸繊維の横断面表面の形状(倍率200倍)を示す電子顕微鏡写真である。」

特許出願人 旭化成工業株式会社  
代 理 人 弁理士 星野 透